

Rühren bei 20 °C saugt man ab, wäscht mit wenig Methylenchlorid, Aceton und mit viel Wasser: 39,8 g (7b), aus Aceton schwach gelbe Blättchen vom Fp = 210 °C (Zers.).

Eingegangen am 19. September 1966 [Z 334]

[1] US-Pat. 3035030 (10. Juni 1960), Du Pont de Nemours, Erf.: E. G. Howard.

[2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[3] US-Pat. 3048596 (31. Aug. 1960), Du Pont de Nemours, Erf.: W. R. Hatchard.

[4] V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 353 (1888); 23, 1571 (1890); 24, 3535 (1891).

[5] P. Yates u. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. 80, 5577 (1958).

[6] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[\*] Über die geometrische Anordnung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> soll keine Entscheidung getroffen werden.

[7] D. Borrman u. R. Wegler, Chem. Ber. 99, 1245 (1966).

[8] R. Wegler u. C. Metzger, DBP-Anm. F 43349 IVd/12p (4. Juli 1964).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

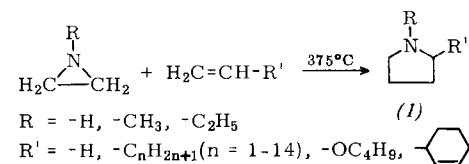
### Cycloadditionen bei der thermischen Spaltung von Aziridinen in Gegenwart von Olefinen<sup>[1]</sup>

M. Fremery, Hamburg

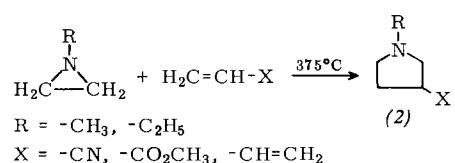
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 14. Juli 1966 in Mülheim

Aziridine addieren sich oberhalb 300 °C unter Bildung von Pyrrolidinen (1) an Olefine. Die einstufige Reaktion kann entweder in flüssiger Phase im Autoklaven bei autogenem Druck oder in der Gasphase im Durchflußreaktor ausgeführt werden. Die Additionen verlaufen je nach Olefin mit Umsätzen von 35 bis 98 %. Das Olefin muß im 10- bis 20-fachen Überschuß vorliegen.

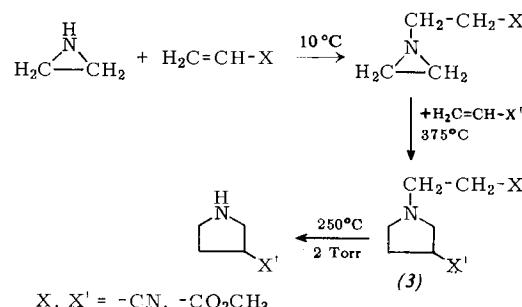
Alkene mit endständiger Doppelbindung sind wesentlich bessere Akzeptoren als Olefine mit mittelständiger Doppelbindung oder cyclische Alkene. NMR-Untersuchungen ergeben, daß die Alkyreste von Olefinen mit endständiger Doppelbindung in den Pyrrolidinen ausschließlich an C-2 stehen.



Olefine, deren Doppelbindung durch elektronegative Substituenten aktiviert ist, reagieren mit Aziridinen zu Pyrrolidinen (2), die den Substituenten an C-3 tragen.



Für diese Reaktion können jedoch nur N-substituierte Aziridine verwendet werden, da Aziridine ohne Substituent am Stickstoff zu Nebenreaktionen führen. Man erhält Pyrrolidine mit funktionellen Gruppen an C-3 und ohne



[1] Diese Arbeit wurde in den Laboratorien der Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA), ausgeführt.

Substituenten am Stickstoff jedoch, wenn man das als Ausgangsmaterial dienende Äthylenimin zunächst am Stickstoff mit einer gegen Wasserstoff austauschbaren Gruppe substituiert. Zu diesem Zweck erwies sich die Umsetzung von Äthylenimin mit Olefinen als günstig, deren Doppelbindung durch elektronegative Gruppen aktiviert ist (Prinzip der Michael-Reaktion):

Aus den gebildeten Pyrrolidinen (3) ließ sich der Substituent am Stickstoff durch eine thermische Retro-Michael-Reaktion wieder entfernen.

Auch Acetylen reagiert oberhalb 300 °C mit Aziridinen unter 1,3-Cycloaddition, wobei sich die entsprechenden Pyrroline und Pyrrole bilden.

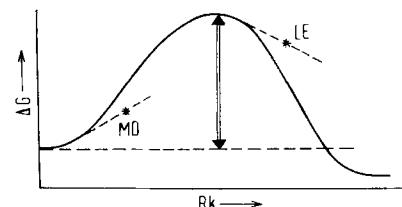
Das Aziridin wird bei diesen Reaktionen an einer C–N-Bindung gespalten. Ob die Cycloaddition radikalisch oder ionisch verläuft, ist noch ungeklärt. Beide Reaktionsweisen könnten die Stereoselektivität der zu (1) und (2) führenden Reaktionen erklären. [VB 22]

### Quantentheoretische Abschätzungen chemischer Reaktivitäten

O. E. Polansky, Wien

Physikalisch-chemisches Kolloquium der Technischen Universität Berlin, am 24. Juni 1966

Mit der einfachen HMO-Theorie können chemische Reaktivitäten auf Grund der Moleküldiagramme (MD) oder auf Grund der Lokalisierungsenergien (LE) diskutiert werden. Als Maß für den Übergangszustand wird im ersten Fall ein Zustand zwischen Ausgangssystem und aktiviertem Komplex, im zweiten Fall ein Zustand zwischen aktiviertem Komplex und Reaktionsprodukt benutzt (siehe Abb.). Da beide Zustände fiktiv sind und nicht dem Übergangszustand entsprechen, ergeben sich für beide Methoden gewisse Unzulänglichkeiten, welche von R. D. Brown, ausführlich diskutiert wurden<sup>[1]</sup>.



Vorausgesetzt, daß der aktivierte Komplex, welcher bei den individuellen Reaktionen eines bestimmten Reaktionstyps durchlaufen wird, immer wieder in demselben, nicht zu breiten Bereich der Reaktionskoordinate (Rk) liegt sowie ferner, daß die Substituenten der Reaktionszentren keinen sterischen

[1] R. D. Brown, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 63 (1952).

Effekt ausüben, können mit einfachen HMO-Rechnungen relative Freie Aktivierungsenthalpien abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wird der Beitrag der  $\pi$ -Elektronen ( $\Delta H_i^\ddagger \pi$ ) zur Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_i^\ddagger$  abgetrennt, gemäß  $\Delta H_i^\ddagger = (\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} + (\Delta H_i^\ddagger)_{\text{Rest}}$ . Definiert man analog für die Freie Aktivierungsenthalpie die Restgröße  $(\Delta G_i^\ddagger)_{\text{Rest}} = (\Delta H_i^\ddagger)_{\text{Rest}} - T \cdot \Delta S_i^\ddagger$ , welche unter den oben genannten Voraussetzungen bei gleichbleibender Temperatur und Solvatisierung ungefähr konstant ist, so erhält man für die Freie Aktivierungsenthalpie einer Reaktion i den Ausdruck

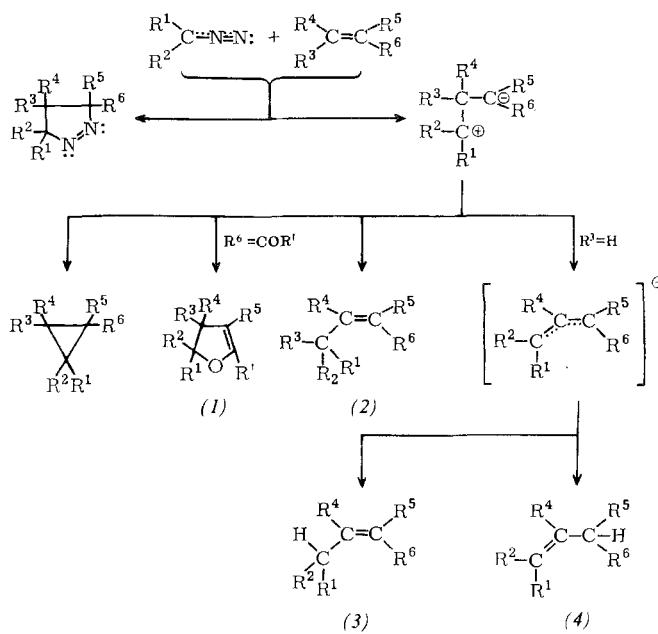
$$\Delta G_i^\ddagger = (\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} + (\Delta G_i^\ddagger)_{\text{Rest}} \quad (1)$$

Daraus folgt für zwei Reaktionen i und j als sogenannte relative Freie Aktivierungsenthalpie

$$[\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_j^\ddagger] = [(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} - (\Delta H_j^\ddagger)_{\pi}] + G_{i,j}^\ddagger \quad (2)$$

Während  $(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi}$  mittels HMO-Rechnungen abgeschätzt wird, ist  $G_{i,j}^\ddagger = [(\Delta G_i^\ddagger)_{\text{Rest}} - (\Delta G_j^\ddagger)_{\text{Rest}}]$  eine empirisch zu ermittelnde Konstante.

Da ferner  $[\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_j^\ddagger] = -RT \cdot \ln(k_i/k_j)$  ist, können mit Hilfe dieser Methode bei Konkurrenzreaktionen, die nach dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz ablaufen, Ausbeuteverhältnisse vorhergesagt werden. Kombination mit Gl. (2)



ergibt:  $-RT \ln(k_i/k_j) = [(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} - (\Delta H_j^\ddagger)_{\pi}] + G_{i,j}^\ddagger$ . Diese Beziehung ermöglicht die Bestimmung von  $G_{i,j}^\ddagger$ , wenn die konkurrierenden Reaktionen zu gleichen Ausbeuten führen, da in diesem Falle  $\ln(k_i/k_j) = 0$  und daher  $G_{i,j}^\ddagger = -[(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} -$

$(\Delta H_j^\ddagger)_{\pi}]$  ist. Bei ungleichen Ausbeuten führt der für mehrere Reaktionen des in Frage stehenden Typs ausgeführte Vergleich der Rechendaten mit den experimentellen Befunden zu einer ziemlich scharfen Eingrenzung des Wertes von  $G_{i,j}^\ddagger$ .

Die Anwendung dieses Modells auf die Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen nach einem Mechanismus, welcher sieben Typen von Reaktionsprodukten berücksichtigt<sup>[2]</sup>, zeigt überraschend gute Übereinstimmung zwischen Rechenergebnissen und experimentell gefundenen Ausbeuten<sup>[3]</sup>. [VB 20]

## Umsetzungen nucleophiler Verbindungen mit Pyridinium-Ionen

R. E. Lyle, Durham, New Hampshire (USA)

GDCh-Ortsverband Freiburg, am 13. Mai 1966

Wegen seiner extrem elektrophilen Eigenschaften ist das Pyridinium-Ion ein bequemes Substrat zur Untersuchung von Reaktionen aromatischer Systeme mit Nucleophilen. Ein Pyridinium-Ion mit einem elektronenanziehenden Substituenten in 3-Stellung kann in 1,2-, 1,4- oder 1,6-Dihydropyridin übergehen. Die Faktoren, welche den Ort des nucleophilen Angriffs und damit die Struktur des Produktes (oder der Produkte) bedingen, sind nur schlecht definiert.

Bei der Umsetzung von 5-Brom-3-äthoxycarbonyl-1-methylpyridiniumjodid, 1-Benzyl-3-cyanpyridiniumbromid oder 3-Benzoyl-1-methylpyridiniumjodid mit Cyanid entstanden die 6-Cyan-1,6-dihydropyridin-Derivate in „kinetisch kontrollierter“ Reaktion. In Äthanol oder Chloroform lagerten sich in 4-Cyan-1,4-dihydropyridin-Derivate um. Offensichtlich sind diese Umsetzungen reversibel, so daß die 1,4-Dihydropyridin-Derivate in „thermodynamisch kontrollierter“ Reaktion entstehen.

Sterische Faktoren können die Annäherung des nucleophilen Partners an ein C-Atom neben dem quartären N-Atom bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion beeinflussen, wie bei NaBH<sub>4</sub>-Reduktionen gefunden wurde.

Diese Resultate legen den Schluß nahe, daß irreversible Reaktionen von Pyridinium-Ionen mit nucleophilen Verbindungen an den C-Atomen neben dem quartären N-Atom stattfinden, wenn sich der nucleophile Partner und der Substituent am Stickstoff räumlich nicht zu stark behindern.

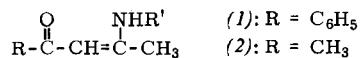
Wenn sich aus Nucleophilen und Pyridinium-Ionen Dihydropyridine bilden, die während der Reaktion dissoziieren, entstehen 1,4-Dihydropyridine als Endprodukte. Sie sind offenbar unter diesen Bedingungen am stabilsten. [VB 19]

[2] Die Verbindungen (1)–(4) können mit einem weiteren Molekül Diazoalkan reagieren.

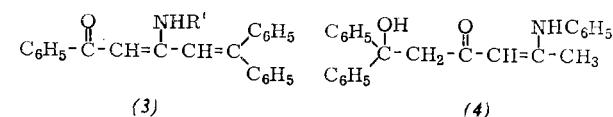
[3] An der Aufstellung des Rechenmodells und des Mechanismus haben die Herren P. Schuster und A. Eitel (Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) mitgearbeitet. Vgl. A. Eitel sowie P. Schuster, Dissertationen, Universität Wien, 1964 bzw. 1966.

## RUNDSCHEAUF

Kondensationen an  $\beta$ -Oxo-enaminen gelingen bei den am Stickstoff mit aromatischen Resten R' substituierten Verbindungen (1) und (2), wenn man nach S. Boatman und C. R. Hauser die Dialkalimetallsalze mit Alkaliimid in flüssigem



Ammoniak herstellt. Die Kondensation mit Benzophenon und anschließende Dehydratisierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Polyphosphorsäure liefert aus (1) die ungesättigten  $\beta$ -Oxo-en-



amine (3) in etwa 80-proz. Ausbeute, während (2) nur das Dianion am  $\gamma$ -C-Atom bildet, das in 45-proz. Ausbeute mit Benzophenon in (4) ( $F_p = 144\text{--}145^\circ\text{C}$ ) übergeht.

Die Dialkalialsalze können auch mit Estern kondensieren oder alkyliert werden; beispielsweise ergeben das Dialkalimetallsalz von (1) (mit  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und Benzoësäuremethyl-